


  
**PCT**
  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
   
 Internationales Büro
   
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
   
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C08K 7/22, 7/28, C08G 18/79</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03922</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. Januar 1999 (28.01.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04105 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Juli 1998 (03.07.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 30 466.4      16. Juli 1997 (16.07.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GRIMM, Wolfgang [DE/DE]; In Holzhausen 81, D-51381 Leverkusen (DE). POST, Udo [DE/DE]; Eschenbroichstrasse 12, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). VON SEGGERN, Elke [DE/DE]; Seidenweber Strasse 120, D-40764 Langenfeld (DE). BOUVIER, Denis [FR/FR]; 30, chemin des Coulores, F-38300 Bougoin-Jallieu (FR).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PRESSURE RESISTANT AND HEAT-STABLE INSULATING COATINGS FOR HOLLOW BODIES, AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME  <b>(54) Bezeichnung:</b> DRUCKFESTE UND THERMOSTABILE ISOLIERBESCHICHTUNGEN FÜR HOHLKÖRPER UND EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing insulating coatings for hollow bodies. Said insulating coatings have polyurethane and/or polyisocyanurate groups, and are produced by reacting a) one polyisocyanate component with b) at least two compounds with hydrogen atoms which are active towards isocyanates and c) catalysts, optionally in the presence of d) other auxiliary agents and additives. The inventive insulating coatings are characterised in that organic or mineral hollow microspheres with an average particle size of between 5 and 200 µm and a density of between 0.1 and 0.8 g/cm <sup>3</sup> are added to at least one of the components a) to d). The invention also relates to the use of the inventive insulating coatings for pipes used in offshore applications.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und/oder Polyisocyanuratgruppen aufweisenden Isolierbeschichtungen für Hohlkörper durch Umsetzung von a) einer Polyisocyanatkomponente mit b) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und c) Katalysatoren gegebenenfalls in Gegenwart von d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Komponenten a) bis d) organische oder mineralische Mikrohohlkugeln mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 200 µm und einer Dichte im Bereich von 0,1 bis 0,8 g/cm <sup>3</sup> zugesetzt werden. Weiterhin wird die Verwendung dieser Isolierbeschichtungen für im Off-Shore-Bereich eingesetzte Rohre beschrieben.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Druckfeste und thermostabile Isolierbeschichtungen für Hohlkörper und ein Verfahren zu deren Herstellung**

Die Erfindung betrifft Polyurethan- und/oder Polyisocyanat-Gruppen aufweisende Isolierbeschichtungen für Hohlkörper, insbesondere Rohre, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Bekannter Weise werden u.a. PUR-Schäume und PUR-Elastomere zur Isolierung von Öl- und Gas-pipelines im off-shore-Bereich eingesetzt.

In der EP-A 636 467 wird beschrieben, wie in einem Arbeitsgang eine dicklagige PUR-Beschichtung von Rotationskörpern, wie Walzen und Rohre, durchgeführt werden kann. U. a. ist auch die Rohrbeschichtung mit syntaktischen PUR-Schlämmen zur Isolierung bekannt.

Das Anforderungsprofil an solche Isoliermaterialien wird durch das Erschließen neuer Ölfelder in größeren Meerestiefen deutlich erhöht. U. a. muß die Wärmestandfestigkeit dieser Materialien von bisher 120°C auf 160°C und die Druckfestigkeit von bisher 50 bar (500 m Tauchtiefe) auf bis zu 250 bar (2500 m Tauchtiefe) erhöht werden.

Oben beschriebene Polyurethanwerkstoffe sind in der Dauertemperaturbeständigkeit jedoch auf ca. 120°C beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Isolierbeschichtungen für Rohre aufzufinden, die eine Wärmestandfestigkeit über 120°C und eine Druckfestigkeit über 50 bar aufweisen.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß durch die Kombination von Polyisocyanurat-Reaktionsmassen mit temperatur- und druckstabilen Mikrohohlkörpern die gewünschten Anforderungen erfüllt werden und für gerade und schwach gekrümmte Rohre das in der EP-A 636 467 genannte wirtschaftliche Rotationsbeschichtungsverfahren angewendet werden kann. Rohrkrümmer und -anschlüsse können mit gleicher Rohstoffbasis im Formenguß hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und/oder Polyisocyanuratgruppen aufweisenden Isolierbeschichtungen für Hohlkörper durch Umsetzung von

5

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und
- c) Katalysatoren gegebenenfalls in Gegenwart von
- d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,

10

- 15 bei dem mindestens einer der Komponenten a) bis d) organische oder mineralische Mikrohohlkugeln mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  und einer Dichte im Bereich von 0,1 bis 0,8  $\text{g/cm}^3$  zugesetzt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind geeignet für die Walzen oder Rohre, wie sie in der Stahlindustrie, Förder- und Transportindustrie sowie in der Papierindustrie eingesetzt werden. Außerdem lassen sich danach Rohre mit Außenbeschichtung für den industriellen sowie Rohre mit Innenbeschichtung für die hydraulische Förderung von abrasiven Gütern herstellen. Erforderlichenfalls muß man die zu beschichtenden Flächen vorher mit einem Haftvermittler versehen.

25

Es lassen sich aber auch Rohre oder sonstige Hohlkörper nach dem neuen Verfahren herstellen, indem man einen entfernbaren Kern beschichtet. In diesem Fall muß man auf den Kern ein Trennmittel auftragen oder ihn mit einer Trennfolie umwickeln. Schließlich läßt sich das neue Verfahren auch dazu benutzen, Rohre mit einem

30 Wärmedämmantel aus Polyurethan-Hartschaumstoff zu versehen.

Es hat sich gezeigt, daß das neue Verfahren nicht nur für die Innen- und Außenbeschichtung von rotationssymmetrischen Körpern geeignet ist, sondern daß auch

Körper beschichtbar sind, welche über Länge und/oder Querschnitt unterschiedliche Durchmesser aufweisen.

5 Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von Rohren für den Off-Shore-Bereich, insbesondere für Rohre für eine Tiefe von mehr als 500 m, die einer Druckbelastung von größer 50 bar und einer Temperatur von größer 120°C ausgesetzt sind.

10 Bei den Reaktionskomponenten handelt es sich um flüssige Reaktionsgemische, die zu massiven oder geschäumten, gegebenenfalls Isocyanuratgruppen aufweisenden, vorzugsweise harten Polyurethankunststoffen ausreagierten. Es handelt sich um Gemische von organischen, vorzugsweise aromatischen Polyisocyanaten mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen, insbesondere organischen Polyhydroxylverbindungen, wobei die  
15 Polyisocyanate zur Herstellung von reinen Polyurethanen, bezogen auf die Hydroxylgruppen, in etwa äquivalenten Mengen und zur Herstellung von Isocyanurat-modifizierten Polyurethanen in überschüssigen Mengen zum Einsatz gelangen. Dies bedeutet, daß die Isocyanatkennzahl im allgemeinen innerhalb des Bereiches von 90 bis 2000, vorzugsweise 100 bis 1800 liegt. Unter „Isocyanatkennzahl“ ist hierbei die  
20 Anzahl der Isocyanatgruppen der Polyisocyanatkomponent pro 100 Hydroxylgruppen der Poly-hydroxylkomponente zu verstehen.

Geeignete, zu Polyurethanen ausreagierte Systeme sind beispielsweise in DE-PS 16 94 138 beschrieben, während als Gießmassen, die zu Isocyanurat-modifizierten  
25 Polyurethanen ausreagieren, Systeme gemäß DE-PS 25 34 247 eingesetzt werden können.

Den Gießmassen können die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel, d. h. Katalysatoren für die Isocyanat-Additionsreaktion wie Dimethylbenzylamin, Dibutylzinndilaurat oder  
30 per-methyliertes Diethylentriamin, Katalysatoren für die Trimerisierung von Isocyanatgruppen der in DE-PS 25 34 247 beschriebenen Art, oder Füllstoffe wie beispielsweise Glasfasern, Aluminiumhydroxid, Talkum, Kreide, Dolomit, Glimmer, Schwerspat oder Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) zugesetzt werden.

Erfindungswesentlich ist jedoch, daß in den Reaktionskomponenten mineralische und oder druckfeste, temperaturbeständige Kunststoffe mit Mikrohohlstruktur von 0,5 % bis zu einer maximalen Füllung, ohne Erzeugung von zusätzlichen Hohlräumen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionskomponenten vorliegen.

Die maximale Füllung errechnet sich wie folgt:

$\rho_{\text{Hohlkörper}}$  = Dichte des Mikrohohlkörpers

10

$\rho_{\text{Schütt}}$  = Mittlere Schüttdichte der Mikrohohlkörper

$\rho_{\text{PUR}}$  = Dichte der Polyurethan-Matrix

Freiraum = verbleibender Raum zwischen aufgeschütteten, maximal verdichteten Hohlkörpern

Freiraum =  $\rho_{\text{Hohlkörper}} - \rho_{\text{Schütt}}$

Um ein Fließen der Matrix bei der Reaktion zu erreichen, muß mindestens 1 Gew.-% Matrix-Überschuß gegenüber dem Freiraum vorhanden sein. Somit ergibt sich als maximale Füllung folgende Formel:

Minimale PUR-Menge je 100 g Hohlkörper

25

Minimale-Matrixmenge =  $\rho_{\text{PUR}} * (1/\rho_{\text{Schütt}} - 1/\rho_{\text{Hohlkörper}}) * 1,01 * 100$

Die nach obiger Formel errechnete minimale PUR-Matrix hat eine bevorzugte Kennzahl zwischen 1000 und 1600.

30

Bevorzugt werden mineralische Mikrohohlkugeln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei mineralische Mikrohohlkugeln des Dichtebereichs 0,1 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup> und

einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , und einer Druckfestigkeit größer 50 bar. Derartige Hohlkörper sind beispielsweise unter der Bezeichnung Q-CEL® (Fa. Omya GmbH) und Scotchlite® Glas Bubbles (3M Deutschland GmbH) im Handel erhältlich.

5

Die erfindungswesentlichen Zusatzmittel können bei der Herstellung der Gießmassen sowohl der Polyisocyanatkomponente als auch der Polyhydroxylkomponente oder beiden vorab als auch direkt vor der Reaktion zugesetzt werden.

10 Die Herstellung der Isolierschicht vorzugsweise auf Rohren erfolgt entweder nach dem in der EP-A-636 467 beschriebenen Rotations-Beschichtungsverfahren oder nach dem herkömmlichen Gießen in Formen mit den entsprechenden Rohrteilen als Einlegeteil.

15 Die erfindungsgemäß hergestellten Isolierbeschichtungen weisen üblicherweise eine Dichte kleiner  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , bevorzugt eine Dichte zwischen  $0,5$  und  $0,8 \text{ g/cm}^3$  auf. In vorteilhafter Weise ist die Wärmeleitzahl für die erfindungsgemäß hergestellten Isolierbeschichtungen kleiner  $0,180 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Ferner weisen die erfindungsgemäßen Isolierbeschichtungen eine sehr gute Druckbeständigkeit größer 50 bar und eine hohe  
20 Thermostabilität von größer  $120^\circ\text{C}$  auf.

### Beispiele

5 In den nachfolgenden Beispielen werden sowohl Rohrbeschichtungen nach dem Rotationsbeschichtungsverfahren als auch nach dem klassischen Gießverfahren beschrieben.

#### Allgemeine Herstellungshinweise

10 Die in den Beispielen aufgeführten Komponenten A und B wurden durch schonendes Abmischen der einzelnen Bestandteile und anschließendes Evakuieren zwecks Entgasung vor der Dosierung einzeln hergestellt. Die Dosierung erfolgte über spezielle, füllstofffähige pulsationsarme Dosierpumpen und Nadelventile in einen speziellen Niederdruckmischkopf.

15 Je nach Verfahren wurde entweder über eine Filmdüse (Rotationsbeschichtung) oder eine Runddüse (klassisches Gießen) teilweise mit aufgesetztem Schlauch, das reaktive Gemisch auf das Rohr aufgetragen. Die Verarbeitungstemperaturen der einzelnen Komponenten wurden je nach Viskosität bei Raumtemperatur bis zu 70°C eingestellt. Die Rohre hatten immer Raumtemperatur, waren Gesandstrahlt und teilweise mit  
20 einem marktgängigen Haftvermittler vorbehandelt. Die Formen wurden sowohl unbeheizt als auch auf 80°C temperiert, eingesetzt, um das Aushärten des reaktiven Polyurethangemisches zu beschleunigen. Nach dem Entformen und bzw nur nach dem Abkühlen auf ca. 35°C konnten die Rohre schon auf der Beschichtung in einem entsprechenden Weichbett (Holzbalkenprisma plus 40 mm dicke Weichschaumstreifen) abgelegt werden. Erste physikalische Prüfungen erfolgten frühestens 24  
25 Stunden nach dem Gießprozeß.

#### 1) Rohrisolierbeschichtung nach dem Rotationsbeschichtungsverfahren

30 Hierbei wird über eine in Richtung Längachse über das Rohr geführte Filmdüse das reaktive Polyurethangemisch auf das sich drehende Rohr aufgegossen. Der Vorschub der Düse wird so eingeteilt, daß bei konstantem Ausstoß die gewünschte Beschichtungsdicke erreicht wird.

Stahlrohr mit einem Außendurchmesser von 230 mm

Filmdüse mit 200 mm Breite

Ausstoß von 12 l/min = 8,4 kg/min

Beschichtungsdicke von 45 mm

5 Beschichtungsgeschwindigkeit von 308 mm/min

Dichte der Isolierschicht 0,7 g/cm<sup>3</sup>

Gießzeit 8-15 Sekunden

Wärmeleitzahl 0,14 W/m\*K

Rohrdrehzahl 28 U/min

10

Bei den nachfolgenden Beispielen wurden sowohl die eingesetzten Polyether, die Isocyanate als auch die Kennzahl variiert.

15 **Beispiel 1**

Komponente A

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
1,5	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlgaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Komponente B

150	Gew.Tle	Polyisocyanat mit 31,5 % NCO
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlgaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

20 Die Prüfung auf Druckfestigkeit (Prüfkörper: Würfel von 100 mm Kantenlänge) bei 200 bar in Wasser bei Raumtemperatur ergab nach 24 Stunden Prüfzeit eine Wasseraufnahme von kleiner 3 g für den gesamten Prüfkörper. Die Prüfung auf

Thermostabilität (Prüfplatten 200 x 100 x 10 mm) ergab bei Lagerung von 4 Monaten bei 200°C keine sichtbaren Veränderungen und keinen Eigenschaftsverlust.

### Beispiel 2

#### 5 Komponente A

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
3,5	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

#### Komponente B

150	Gew.Tle	Polyisocyanat mit 31,5 % NCO
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

### Beispiel 3

#### Komponente A

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
1,8	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

#### Komponente B

##### Prepolymer

aus 150	Gew.Tle	Polyisocyanat und
12	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

10 Kennzahl 1150

**Beispiel 4****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
1,8	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 162	Gew.Tle	Polyisocyanat und
13	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
50	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

5

**Beispiel 5****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
3,5	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 150	Gew.Tle	Polyisocyanat und
12	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1150

**Beispiel 6****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
3,5	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 162	Gew.Tle	Polyisocyanat und
13	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
50	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

5

**2. Rohrbeschichtung nach dem Formenguß**

Hierbei wird ein vorbehandelter Rohrabchnitt in eine mit Trennmittel behandelte, auf 80°C temperierte Form eingelegt, die Form geschlossen, 10° geneigt und an der tiefsten Stelle über einen Schlauch steigend gefüllt, bis das reagierende Polyurethangemisch an der höchsten Stelle, einem Steiger aus der Form austritt. Durch Abklemmen des Schlauches und Lösen vom Mischkopf wird die Form am Anguß verschlossen und der Mischkopf kann mit Komponente A gespült werden.

15

Stahlrohr mit einem Außendurchmesser von 230 mm

Beschichtungslänge 56 cm

Runddüse mit 22 mm Durchmesser

Ausstoß von 10 l/min = 7 kg/min

20 Beschichtungsdicke von 45 mm

Dichte der Isolierschicht 0,7 g/cm<sup>3</sup>

Gießzeit 140-200 Sekunden

Wärmeleitzahl 0,14 W/m\*K

Füllzeit 135 Sekunden

- 5 Bei den nachfolgenden Beispielen wurden sowohl die eingesetzten Polyether, die Isocyanate als auch die Kennzahl variiert.

### Beispiel 7

#### Komponente A

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,6	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

#### Komponente B

150	Gew.Tle	Polyisocyanat mit 31,5 % NCO
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

10

### Beispiel 8

#### Komponente A

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,9	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

#### Komponente B

150	Gew.Tle	Polyisocyanat mit 31,5 % NCO
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

**Beispiel 9****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,6	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 150	Gew.Tle	Polyisocyanat und
12	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %.
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1150

5

**Beispiel 10****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 36, Polyaddition von 83 % Propylenoxid und 17 % Ethylenoxid an Trimethylpropan
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,6	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
40	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 162	Gew.Tle	Polyisocyanat und
13	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %.
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
50	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

**Beispiel 11****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,9	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 150	Gew.Tle	Polyisocyanat und
12	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
45	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1150

5

**Beispiel 12****Komponente A**

100	Gew.Tle	Polyether, OH-Zahl 56, Polyaddition von 100 % Propylenoxid und an Glycerin.
2,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
0,9	Gew.Tle	Aktivator, Lösung von Alkaliacetat in Diethylenglykol
35	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

**Komponente B****Prepolymer**

aus 162	Gew.Tle	Polyisocyanat und
13	Gew.-Tle.	Rizinusöl, Brasil-Nr. 1, NCO berechnet 29 %
3,0	Gew.Tle	Zeolith 50 % ig in Rizinusöl
50	Gew.Tle	Mikrohohlglaskugeln, mittlere Dichte 0,32 g/cm <sup>3</sup>

Kennzahl 1250

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und/oder Polyisocyanuratgruppen aufweisenden Isolierbeschichtungen für Hohlkörper durch Umsetzung von
- 5
- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und
- 10
- c) Katalysatoren gegebenenfalls in Gegenwart von
- d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,
- 15
- dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Komponenten a) bis d) organische oder mineralische Mikrohohlkugeln mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 200 µm und einer Dichte im Bereich von 0,1 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup> zugesetzt werden.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mineralische Mikrohohlkugeln zugesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Mikrohohlkugeln mit einer Druckfestigkeit über 10 bar zugesetzt werden.
- 25
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkörper Rohre sind.
5. Polyurethan- und/oder Polyisocyanurat-Gruppen aufweisende Isolierbeschichtungen für Hohlkörper aus der Umsetzung
- 30
- a) einer Polyisocyanatkomponente mit

- b) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und
- c) Katalysatoren, gegebenenfalls in Gegenwart von
- 5 d) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierbeschichtung Mikrohohlkugeln mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  und einer Dichte im Bereich von 0,1 bis 0,8  $\text{g/cm}^3$  enthält.

10

6. Verwendung einer Isolierbeschichtung gemäß Anspruch 5 für die Beschichtung von Rohren für den Off-Shore-Bereich.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No  
PCT/EP 98/04105

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K7/22 C08K7/28 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 36 22 780 A (FA. AUGUST HOHNHOLZ) 21 January 1988 see claims 1,3,4	1-3,5
Y	DE 36 09 696 C (MANKIEWICZ GEBR. & CO.) 30 July 1987 see page 7, line 45 - line 46; example 4	1-3,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1998

Date of mailing of the international search report

17/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3622780 A	21-01-1988	NONE	
DE 3609696 C	30-07-1987	EP 0237890 A US 4724250 A	23-09-1987 09-02-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04105

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K7/22 C08K7/28 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 36 22 780 A (FA. AUGUST HOHNHOLZ) 21. Januar 1988 siehe Ansprüche 1,3,4 ---	1-3,5
Y	DE 36 09 696 C (MANKIEWICZ GEBR. & CO.) 30. Juli 1987 siehe Seite 7, Zeile 45 - Zeile 46; Beispiel 4 -----	1-3,5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04105

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3622780 A	21-01-1988	KEINE	
DE 3609696 C	30-07-1987	EP 0237890 A	23-09-1987
		US 4724250 A	09-02-1988